

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

PC-9445  
ISR  
国際調査報告で挙げられた文献  
(11) 特許出願公開番号  
特開2003-33652 計9頁  
(P 2003-33652A)  
(43) 公開日 平成15年2月4日 (2003.2.4)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
B01J 20/26		B01J 20/26	D 4C003
A61F 13/00	351	A61F 13/00	F 4F070
13/15		C08F 2/32	4G066
13/53		290/06	4J011
A61L 15/60		C08J 3/24	CER Z 4J027

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全11頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-225877 (P 2001-225877)  
(22) 出願日 平成13年7月26日 (2001.7.26)

(71) 出願人 000002886  
大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
(72) 発明者 田中 寿計  
大阪府泉大津市二田町3-3-3-202  
(72) 発明者 井手口 茂樹  
大阪府泉大津市東雲町11-23-102  
(72) 発明者 長谷川 義起  
兵庫県西宮市結善町2-26-503  
(74) 代理人 100088764  
弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水性材料、及びそれを用いてなる血液吸収用物品

(57) 【要約】

【課題】 特に血液に対する吸収特性（吸引量、吸収速度、親和性など）を改善することが出来、血液成分により吸収特性が著しく低下することのない吸水性材料、及びそれを用いてなる血液吸収用物品を提供する。

【解決手段】 ポリアミノ酸又はその塩を含む吸水性樹脂であって、該吸水性樹脂の粒子同士が接合した状態であることを特徴とする吸水性材料であり、血液吸引量測定において、血液吸引量が3 g/g以上である。また、該吸水性材料を含むことを特徴とする血液吸収用物品である。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアミノ酸又はその塩を含む吸水性樹脂であって、該吸水性樹脂の粒子同士が接合した状態であることを特徴とする吸水性材料。

【請求項 2】 ポリアミノ酸又はその塩を含む吸水性樹脂が、分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) と、エチレン性不飽和化合物 (B) とを反応させることにより得られる吸水性樹脂である請求項 1 記載の吸水性材料。

【請求項 3】 分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) とエチレン性不飽和化合物 (B) を、架橋剤 (C) 及び界面活性剤 (D) の存在下に、不活性溶媒中で油中水滴型の逆相懸濁重合させて得た重合体粒子を表面架橋剤 (E) にて表面架橋処理を行うことにより得られる請求項 1 又は 2 記載の吸水性材料。

【請求項 4】 血液吸引量測定において、血液吸引量が  $3 \text{ g/g}$  以上である請求項 1 ～ 3 の何れか一項に記載の吸水性材料。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 の何れか一項に記載の吸水性材料を含むことを特徴とする血液吸収用物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規にして有用なる吸水性材料、及びそれを用いてなる血液吸収用物品に関する。更に詳しくは、特に血液の吸収特性を改善した吸水性材料、及び該吸水性材料を用いてなる血液吸収用物品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、パンティライナーや生理用ナプキン等の血液吸収用物品としては、不織布等からなる液体透過性の表面材と、ポリエチレンシート又はポリエチレンシートラミネート不織布等からなる液体不透過性の防漏材との間に、物理的に血液を吸収し保持する親水性の吸収紙や綿状パルプからなる吸収体を介在したものが知られていた。この中で、吸収体の素材に関しては、吸収紙やパルプ等に替えて、吸水性樹脂を用いることによる血液の吸収容量の向上と、吸収後の血液の保持による漏れ防止が提案されてきた。

【0003】この種の吸水性樹脂としては、これまで、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物やカルボキシメチルセルロース架橋体、ポリアクリル酸 (塩) 架橋体、アクリル酸 (塩) -ビニルアルコール共重合体、ポリエチレンオキサイド架橋体等が知られている。

【0004】しかし、これらの従来からある吸水性の素材を用いた生理用ナプキンの場合、消費者の不満の第一が「漏れ」にあることから明らかなように、依然として漏れ防止の強い要求を十分に満足したものではないのが実状であった。このようなことから、血液成分によ

り、吸収特性が著しく低下することのない吸水性材料、及び血液吸収用物品の開発が切望されていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、特に血液に対する吸収特性を改善した吸水性材料、及びそれを用いてなる血液吸収用物品を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリアミノ酸又はその塩を含む吸水性樹脂であって、該吸水性樹脂の粒子同士が接合した状態である吸水性材料を用いることにより、特に血液の吸収特性を改善出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、ポリアミノ酸又はその塩を含む吸水性樹脂であって、該吸水性樹脂の粒子同士が接合した状態であることを特徴とする吸水性材料を提供するものであり、

【0008】また、本発明は、該吸水性材料を含むことを特徴とする血液吸収用物品を提供するものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】次いで、本発明を実施するにあたり、必要な事項を具体的に以下に述べる。

【0010】本発明で使用する吸水性材料は、ポリアミノ酸又はその塩を含む吸水性樹脂であって、該吸水性樹脂の粒子同士が接合した状態であることを特徴とする。

【0011】更に、本発明で使用する吸水性材料は、血液に対する親和性を高めることが出来る点で、接合状態での平均粒径が、好ましくは  $100 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$  の範囲であり、より好ましくは  $150 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$  の範囲である。

【0012】本発明でいうポリアミノ酸又はその塩を含む吸水性樹脂は、ポリアミノ酸又はその塩を含む吸水性樹脂であれば特に限定されない。具体例としては、例えば、ポリグルタミン酸又はその塩、ポリリジン又はその塩、ポリアスパラギン酸又はその塩、グルタミン酸共重合体又はその塩、アスパラギン酸共重合体又はその塩を架橋することにより得られる吸水性樹脂；分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸と多糖類とを反応させ、架橋剤を反応させることにより得られる架橋体の一部又は全部を加水分解することにより得られる吸水性樹脂；ポリアミノ酸と多糖類と架橋剤を反応させることにより得られる吸水性樹脂；無水ポリアミノ酸と多糖類の架橋反応生成物を加水分解して得られる吸水性樹脂；ポリアミノ酸とタンパク質を反応させることにより得られる吸水性樹脂；無水ポリアミノ酸とタンパク質の架橋反応生成物を加水分解して得られる吸水性樹脂；分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸と、エチレン性不飽和化合物とを反応させることにより得られ

る吸水性樹脂等が例示出来る。

【0013】本発明で使用する吸水性材料は、後述の実施例において定義される血液吸引量の測定方法において、血液吸引量が 3 g/g 以上のものであることが好ましく、分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) と、エチレン性不飽和化合物 (B) とを反応させることにより得られる吸水性樹脂を含む吸水性材料が好ましい。

【0014】また、本発明で使用する分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) とエチレン性不飽和化合物 (B) とを反応させることにより得られる吸水性樹脂は、分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) とエチレン性不飽和化合物 (B) と、必要により多糖類とを、架橋剤 (C) の存在下、既知のラジカル重合開始剤を用いた重合方法により得ることが出来る。

【0015】本発明で使用する分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) としては、末端基としてマレイミド末端基を有するポリこはく酸イミドをそのまま用いることが出来る。マレイミド末端基を有するポリこはく酸イミドは、例えば、無水マレイン酸、フマル酸、リンゴ酸等とアンモニアを加熱反応させ、マレイミドもしくはマレアミド酸を経ることにより得られる。

【0016】更に、分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) としては、無水ポリ酸性アミノ酸と、分子内にエチレン性不飽和結合及び無水ポリ酸性アミノ酸と反応性を有する官能基を有する化合物とを反応させて得られる化合物であってもよい。

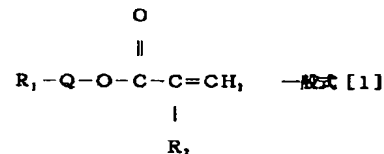
【0017】上記の無水ポリ酸性アミノ酸は、ポリアスパラギン酸又はポリグルタミン酸等の無水物であれば、線状構造を有するものであっても、分岐状構造を有するものであっても構わない。また、部分的にアミド結合を含んでいてもよい。更に、基本骨格中に、グルタミン酸、アスパラギン酸以外のアミノ酸誘導体との結合を含んでいてもよい (即ち、コポリマーであってもよい)。グルタミン酸、アスパラギン酸以外のアミノ酸誘導体としては、例えば、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、アスパラギン、グルタミン、リジン、オルニチン、システイン、シスチン、メチオニン、プロリン、ヒドロキシプロリン、アルギニン等の脂肪族  $\alpha$ -アミノ酸、チロシン、フェニルアラニン、トリプトファン、ヒスチジン等の芳香族  $\alpha$ -アミノ酸、これら  $\alpha$ -アミノ酸の側鎖官能基が置換されたもの、 $\beta$ -アラニン、 $\gamma$ -アミノ酪酸等のアミノカルボン酸、グリシル-グリシン、アスパルチル-フェニルアラニン等のジペプチド (二量体)、グルタチオン等のトリペプチド (三量体) 等が挙げられる。これらのア

ミノ酸誘導体は光学活性体 (L 体、D 体) でも、ラセミ体でもよい。また、これらの結合は、ランダムに存在して (ランダムコポリマー) も、ブロック的に存在して (ブロックコポリマー) もよい。

【0018】また、上記の分子内にエチレン性不飽和結合及び無水ポリ酸性アミノ酸と反応性を有する官能基を有する化合物は、下記一般式 [1] で表される化合物であることが好ましい。

【0019】

【化 1】



【0020】 (但し、一般式 [1] 中、 $\text{R}_1$  はアミノ基、エポキシ基、カルボキシ基、カルボジイミド基、オキサゾリン基、イミノ基、イソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも 1 個の基、 $-\text{Q}-$  は炭素原子数 1~10 のアルキレン基、 $\text{R}_2$  は水素、又は炭素原子数 1~4 のアルキル基である。)

【0021】前記一般式 [1] で表される化合物としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、2-メタクロイルオキシエチルイソシアネート、2-イソシアネートメチルアクリレート等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0022】本発明で使用するエチレン性不飽和化合物 (B) は、水溶性又は水混和性であれば何れのものも使用出来、その一例を挙げれば、(メタ) アクリル酸及び/又はそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルスルホン酸及び/又はそのアルカリ金属塩等のイオン性モノマー; (メタ) アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、N-メチロール (メタ) アクリルアミド等の非イオン性モノマー; ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート等のアミノ基含有不飽和モノマーやそれらの四級化物等を挙げることが出来る。尚、ここで「(メタ) アクリル」という用語は、「アクリル」及び「メタクリル」の何れをも意味するものとする。これらの中で好ましくは、(メタ) アクリル酸及び/又はそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、(メタ) アクリルアミドが挙げられ、アルカリ金属塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、ルビジウム塩等が、またアルカリ土類金属塩としては、カルシウム塩、マグネシウム塩等が挙げられる。

【0023】本発明で使用するエチレン性不飽和化合物

(B) は、水溶性又は水混和性のエチレン性不飽和化合物に、架橋剤 (C) として、2 個以上のエチレン性不飽和基を有する多官能エチレン性不飽和化合物、もしくは 2 個以上の反応性基を有する化合物を併用して用いられることがより好ましい。

【0024】多官能エチレン性不飽和化合物としては、エチレン性不飽和基を 2 個以上有するエチレン性不飽和化合物であれば基本的にはすべての化合物を用いることが可能であり、例えば、N, N' -メチレンビス (メタ) アクリルアミド、(ポリ) エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、(ポリ) プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート、グリセリンアクリレートメタアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等を挙げることが出来る。

【0025】また、2 個以上の反応性基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルアルコール、ジエタノールアミン、トリジエタノールアミン、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、グルコース、マンニト、マンニタン、ショ糖、ブドウ糖等の多価アルコール；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル；エピクロロヒドリン、 $\alpha$ -メチルクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；グルタルアルデヒド、グリオキサール等のポリアルデヒド；エチレンジアミン等のポリアミン類；水酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、塩化硼砂マグネシウム、酸化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛および塩化ニッケル等の周期律表 2A 族、3B 族、8 族の金属の水酸化物、ハロゲン化合物、炭酸塩、酸化物、硼砂等の硼酸塩、アルミニウムイソプロピレート等の多価金属化合物等が挙げられる。これらの、2 個以上のエチレン性不飽和基を有する多官能エチレン性不飽和化合物、もしくは 2 個以上の反応性基を有する化合物は 1 種又は 2 種以上を、反応性を考慮した上で用いることが出来る。

【0026】また、本発明で使用する多糖類としては、例えば、デンプン、セルロース、アルギン酸等が挙げられる。デンプンとしては、一般に天然又は植物起源の、アミロース及び／又はアミロペンチンよりなるデンプン

やデンプン含有物及びそれらの変性体の全てを包含する。デンプンとしては、例えば、馬鈴薯澱粉、玉蜀黍澱粉、小麦澱粉、タピオカ澱粉、米澱粉、甘藷澱粉、サゴ澱粉、ワキシコンス、ハイアミロースコンス、小麦粉、米粉等が挙げられる。また、変性澱粉としては、澱粉にモノマー、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、オレフィン、スチレン等をグラフト共重合成されたものや、脂肪酸を反応させたもの、その他、これらをデキストリン化、酸化、酸処理、アルファ化処理、エーテル化、エステル化、架橋化したものも用いることが出来る。また、水分を含む澱粉をそのガラス転移点温度及び融解温度より高い温度に加熱した構造変性澱粉 (EP0327505 A2) が包含される。更に、グアーガム、キチン、キトサン、セルロース、アルギン酸、寒天等の多糖類も使用することが出来る。セルロースとしては、例えば、木材、葉、茎、ジン皮、種子毛などから得られるセルロース；アルキルエーテル化セルロース、有機酸エステル化セルロース、カルボキシメチル化セルロース、酸化セルロース、ヒドロキシアルキルエーテル化セルロースなどの加工セルロースが挙げられる。

【0027】本発明に係るポリアミノ酸又はその塩を含む吸水性樹脂であって、該吸水性樹脂の粒子同士が接合した状態である吸水性材料は、分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) とエチレン性不飽和化合物 (B) と、必要に応じ多糖類とを架橋剤 (C) の存在下、例えば、双腕型ニーダー中で攪拌しながら重合する方法、容器中で注型重合する方法、駆動するベルト上で連続的に静置重合する方法、逆相懸濁重合法等既知のラジカル重合開始剤を用いた重合方法により得られた重合体粒子に表面架橋処理を行うことにより製造することが出来る。これら方法の中でも、容易に重合体粒子を得られる点で、界面活性剤

(D) の存在下でラジカル重合開始剤を用いて不活性溶媒中で油中水滴型の逆相懸濁重合法で得られた重合体粒子に表面架橋処理を行い製造することが好ましい。

【0028】本発明で使用するラジカル重合開始剤としては、例えば、無機過酸化物 (過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等)、有機過酸化物 (過酸化ベンゾイル、ジ- $t$ -ブチルパーオキサイド、クメンヒドロキシパーオキサイド、コハク酸パーオキサイド、ジ (2-エトキシエチル) パーオキシジカーボネート等)、アゾ化合物 (アゾビスイソブチルニトリル、アゾビスシアノ吉草酸、2, 2'-アゾビス (2-アミノプロパン) ハイドロクロライド等) 及びレドックス触媒 (アルカリ金属の亜硫酸塩若しくは重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム、アスコルビン酸等の還元剤とアルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化物等の酸化剤の組み合わせよりなるもの) が挙げられる。

【0029】逆相懸濁重合法により、含水ゲル、過剰の界面活性剤及び不活性溶媒からなるスラリー状の混合物が得られる。重合後のスラリーは公知の手法により、例えば、直接脱水或いは不活性溶媒との共沸脱水を経て、乾燥、篩等を経て吸水性樹脂を得ることが出来る。

【0030】この場合、使用される界面活性剤 (D) は、疎水性溶媒に可溶性又は親和性であり、基本的に油中水滴型乳化系を作るものであれば何れのものも使用出来る。このような界面活性剤としては、一般的には H L B (Hydrophile-Lipophile-Balance) が好ましくは 1 ~ 9 の範囲であり、より好ましくは 2 ~ 7 の範囲の非イオン系及び／又はアニオン系である。

【0031】本発明で使用する界面活性剤 (D) の具体例としては、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、酸化ポリエチレン、無水マレイン化ポリエチレン、無水マレイン化ポリブタジエン、無水マレイン化エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー、 $\alpha$ -オレフィンと無水マレイン酸の共重合体又はその誘導体ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸等が挙げられる。これら界面活性剤は 2 種以上を適宜併用することも可能である。

【0032】本発明で使用する界面活性剤 (D) の使用量は、不活性溶媒に対して、好ましくは 0.05 ~ 10 重量%、より好ましくは 0.1 ~ 1 重量% の範囲である。界面活性剤 (D) の使用量がかかる範囲であれば、安定した逆相懸濁状態を保つことが出来、また最終的に得られた吸水性樹脂において、本発明の目的とする血液

吸収特性をもたらしることが出来る。

【0033】また、本発明で使用する不活性溶媒とは、水に溶解難い疎水性溶媒であり、重合反応に対して不活性であれば如何なるものも使用可能であり、特に限定はない。前記不活性溶媒としては、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これら中では、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサンが好ましい。

【0034】上記不活性溶媒の使用量は、第 1 段目の反応に使用されるエチレン性不飽和化合物 (B) の水溶液に対して、0.5 ~ 10 重量倍の範囲が好ましい。

【0035】本発明で用いる逆相懸濁重合法のより具体的な実施方法としては、例えば、予め使用するエチレン性不飽和化合物 (B) の内、必要に応じ 1 種又は 2 種以上を中和したエチレン性不飽和化合物水溶液に、架橋剤 (C)、ラジカル重合開始剤、及び必要に応じてチオール類、チオール酸類、第 2 級アルコール類、アミン類、次亜

リン性不飽和化合物 (B) の水溶液を調製し、窒素等の不活性ガスを導入して脱気を行う。一方、重合装置内で界面活性剤 (D) を不活性溶媒中に入れ必要ならば若干加温し溶解せしめ、窒素等不活性ガスを導入し、脱気を行う。この中に上記エチレン性不飽和化合物 (B) の水溶液を注入し、攪拌下、昇温を開始する。この間に反応系の水溶液は微細な液滴となって不活性溶媒中に分散しながら懸濁する。昇温とともにやがて発熱が起こり重合が開始する。

【0036】本発明において、分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) の添加方法としては、特に制限はないが、①予め加水分解した分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) の水溶液をエチレン性不飽和化合物 (B) の水溶液と予め混合することにより行う方法；②エチレン性不飽和化合物 (B) の水溶液と同時に注入する方法；③昇温時に注入する方法；④発熱が起こり重合が開始した後で注入する方法等、何れでもよいが、この中で系の安定性がより保持できる点で、④発熱が起こり重合が開始した後で注入する方法が好ましい。発熱が起こり重合が開始した後で分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) の水溶液を添加する場合は、水溶液をそのまま添加してもよい。

【0037】尚、界面活性剤を溶解させた不活性溶媒を分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) の水溶液に加え、攪拌分散させた後に重合液に添加する方が、粒子同士が凝集を起こすこともなく、重合安定性が良好になることからより好ましい。この時使用する界面活性剤は前記の逆相懸濁重合法に使用する界面活性剤 (D) の何れのを 1 種又は 2 種以上を混合して用いてもよいが、好ましくは先にモノマーの重合に用いている界面活性剤よりも H L B 値の高い界面活性剤を用いる方がより好ましい。このような界面活性剤としては具体的には、一般的には H L B 値が 4 ~ 18 の非イオン系及び／又はアニオン系界面活性剤が好ましい。

【0038】発熱後の注入の時期は、特に限定しないが、好ましくは発熱直後から 3 時間経過後までの間、より好ましくは発熱直後から 2 時間後までの間である。この時期で注入を行うことにより、分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) の水溶液が分離することなく、反応系中で形成されつつある吸水性樹脂の粒子内に取り込まれることが出来るので好ましい。

【0039】また、予め使用するエチレン性不飽和化合物 (B) の内、必要に応じ 1 種又は 2 種以上を中和したエチレン性不飽和化合物水溶液に、架橋剤、ラジカル重合開始剤、及び必要に応じてチオール類、チオール酸類、第 2 級アルコール類、アミン類、次亜

10

20

30

40

50

水溶性連鎖移動剤を添加溶解したエチレン性不飽和化合物の水溶液を逐次供給することも出来、逐次供給することにより、接合した状態の吸水性樹脂を容易に得ることが出来る。逐次供給する方法は、特に限定しないが、例えば、①上記エチレン性不飽和化合物 (B) の水溶液を不活性溶媒の中に連続的に滴下しながら逐次重合させる方法；②エチレン性不飽和化合物 (B) の水溶液を不活性溶媒の中に断続的に滴下しながら逐次重合させる方法；③上記エチレン性不飽和化合物 (B) の水溶液を予め一部の不活性溶媒と混合又は分散して得られる混合／分散溶液を不活性溶媒の中に滴下しながら重合させる方法等がある。

【0040】この時、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) の添加方法としては、特に制限はないが、予め加水分解した分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) の水溶液を、①エチレン性不飽和化合物 (B) の水溶液と予め混合し滴下する方法；②エチレン性不飽和化合物 (B) の水溶液と同時に滴下する方法；③エチレン性不飽和化合物 (B) の水溶液の滴下終了後、一括注入又は続けて滴下する方法等が挙げられる。この時、安定に重合を行うために先記したように、界面活性剤を溶解せしめた不活性溶媒を分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) の水溶液に加え、攪拌分散させた後に重合液に添加してもよい。

【0041】本発明における不活性溶媒と水溶液全体の混合割合は、通常、好ましくは10/1～0.5/1重量比、より好ましくは5/1～0.8/1重量比の範囲である。不活性溶媒とエチレン性不飽和化合物 (B) の水溶液の割合が上記重量比の範囲内であるなら、重合安定性も良好であり、重合熱の徐熱も容易となり、生産性も上がるので好ましい。

【0042】重合開始後、発熱の状態によって適宜冷却もしくは加熱を行う。重合反応温度は、特に限定はないが、通常、好ましくは60～100℃、より好ましくは60～80℃の範囲である。

【0043】又、攪拌条件は、反応時の攪拌回転数は用いる攪拌翼の種類、重合反応槽のスケールによってその絶対値は異なってくるので一義的には示すことが出来ないが、攪拌速度が重合体粒子の粒径に影響すること、更に接合後の平均粒径を100μm～1000μmの範囲に制御することが好ましいことから、攪拌翼の種類に応じて攪拌動力を制御することが好ましく、また攪拌速度は適宜選択出来るが通常50～1000rpmの範囲であることが好ましい。この範囲の攪拌回転数の範囲で、攪拌翼の種類、攪拌動力を適宜選択することにより、本発明の目的とする血液に対する親和性と吸収特性を兼ね備えた吸水性樹脂の重合体粒子を得ることが出来る。

【0044】本発明に係る吸水性樹脂は、分子内に少な

くとも1つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸 (A) とエチレン性不飽和化合物 (B) とを反応させることにより得られる吸水性樹脂の表面近傍を、表面架橋剤 (E) を用いて架橋反応させることにより、重合体粒子同士の接合をより一層緊密にすることが出来、その結果血液に対する吸収特性を一層高めることが可能となる。更に、表面架橋により、逆相懸濁重合で得た重合体粒子同士の接合状態を一層高めることが出来ることから、平均粒径を100μm～1000μmの範囲に制御することが可能になる。

【0045】本発明で使用する表面架橋剤 (E) としては、吸水性樹脂の表面近傍の官能基と反応可能な2個以上の官能基を有するものであり、且つ血液吸収用物品等に使用した場合に人体に対して安全性の高いものが好ましい。そのような化合物としては、例えば、ポリアミンやポリグリシジルエーテル等の2個以上のカルボキシル基 (カルボキシレート基) と反応し得る反応性基を有する化合物、及びγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランといったシランカップリング剤を、必要に応じシラノール縮合触媒として知られているジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート等と共に、用いることが出来る他、グリシジルメタクリレート等の反応性基を有するエチレン性不飽和化合物を必要に応じラジカル重合開始剤と共に用いることが可能である。

【0046】本発明における表面架橋処理は、逆相懸濁重合後に膨潤したビーズ状の粒子から、共沸脱水又は加熱等の適当な方法により直接脱水することにより、所定の含水率まで乾燥せしめた粉末状のポリマーと表面架橋剤 (E) を混合することにより行うことが出来る。この時、表面架橋剤 (E) を均一に混合させるために、水及び親水性溶媒を共に使用することが好ましく、表面架橋剤 (E) に水及び親水性溶媒をポリマー100重量部に対して、水が50重量部以下、及び親水性溶媒を60重量部以下、混合し用いてもよい。

【0047】本発明で使用する親水性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、およびイソブタノールのような低級アルコール類、アセトン、およびメチルエチルケトンのようなケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、およびジエチルエーテルのようなエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミドおよびN,N-ジエチルホルムアミドのようなアミド類およびジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類等が挙げられる。

【0048】ポリマーと表面架橋剤 (E) の混合方法は特に制限されず、通常の混合機を用いることが出来る。混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐

型混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュ型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュ型押出機等の混合装置でポリマーを攪拌しながら表面架橋剤を添加することが好ましく、表面架橋剤が均一に混合されるために噴霧されることがより好ましい。

【0049】表面架橋の加熱処理時間は、加熱温度により適宜選択されるが、熱劣化を起こさずに吸水性能の高い吸水性樹脂が得られることから、通常、好ましくは、60℃～300℃の温度で、5分から100時間以下であることが好ましい。

【0050】加熱処理装置としては、特に限定はしないが、通常、乾燥機又は加熱炉が用いられ、例えば、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、ディスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機、減圧乾燥機等が挙げられる。

【0051】本発明に係る吸水性材料は、特に血液に対して優れた吸収特性を示すものであるので、該吸水性材料を含むことを特徴とする血液吸収用物品としては、例えば、生理用ナプキン、タンポン、医療用血液吸収シート、ドリップ吸収剤、創傷保護材、創傷治癒材、手術用廃液処理剤等々の血液吸収特性が要求される物品が列記出来る。また、血液と同様にタンパク質を含む水、例えば、牛乳、母乳、おりもの等に対しても優れた吸収特性を示す他、従来の吸水性材料と同様の尿、海水、セメント水、土壌水、肥料含有水、雨水、排水等に対しても優れた吸収特性を有すため、その適用分野は広範囲である。

#### 【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例と比較例により、一層、具体的に説明する。以下において、%は、特にことわりのない限り、全て重量基準であるものとする。尚、材料の諸性質は以下に概略を示した方法で測定した。また、実施例1～3及び比較例1、比較例2の仕込組成を表1にまとめた。

【0053】〔血液吸引量の測定方法〕内径95mmのシャーレ中の馬脱繊維血（株式会社日本生物材料センターより入手）20mlに浸した15枚重ねのトイレットペーパー（河村製紙(株)製、シルバースワン）の面積55mm×75mmの紙面上に、樹脂試料1gを加え、10分間吸液させた後、試料の膨潤ゲルを採取してその重量を測定した。吸液後の膨潤ゲルの重量b(g)を、吸液前の樹脂試料の重量a(g)で除して、血液吸引量 $b/a$ を算出した。

【0054】〔血液吸収速度、及び、血液に対する親和性の測定方法〕内径70mmのシャーレ中に樹脂試料0.5gを均一に散布し、次いで、馬脱繊維血2.5mlを加えた時、血液が樹脂中に吸収されるまでの時間を血液吸収速度とした。また、この時の樹脂試料と血液の親

和性を目視で観察し、血液が殆ど樹脂全体に浸透する場合を「親和性有り」、血液を散布した際に、血液が樹脂を押しのかたり、上部に乗ったまま殆ど浸透しない場合を「親和性がない」と判定した。

【0055】《参考例》ポリこはく酸イミドの製造例  
攪拌装置、温度計、還流装置、窒素ガス吹き込み装置を装着した1Lの4ツロフラスコに、無水マレイン酸96g、イオン交換水50gを加えた。55℃に加温し無水マレイン酸を溶解させた後、一旦冷却し無水マレイン酸のスラリーを得た。再び系内を加温し、55℃になったところで、28%アンモニア水60.8gを添加した。その後、系内の温度を80℃に加温した。3時間反応させた後、得られた水溶液を乾燥し反応中間体を得た。2Lのナスフラスコに反応中間体100gおよび85%磷酸10gを仕込み、エバポレーターを用い、オイルバス浴温200℃、減圧下、4時間反応させた。得られた生成物を水およびメタノールで数回洗浄した。得られたポリこはく酸イミドをGPCで測定した結果、重量平均分子量は3000であった。

【0056】《実施例1》攪拌装置、温度計、還流装置、窒素ガス吹き込み装置を装着した500mlの4ツロフラスコに、水酸化ナトリウム20.6gを溶解させた水溶液75gを加えた後、参考例1で得たポリこはく酸イミドの粉末50gを添加することによりポリこはく酸イミドの水溶液を得た。次いで、温度を90℃に昇温後、グリシジルメタクリレート5.0gを加え、反応を1時間行うことにより、メタクリル基を導入したポリこはく酸イミドの加水分解物を含有する水溶液を得た。100ml三角フラスコに、HLB=16のショ糖エステル（第一工業製薬株式会社製DKエステルF-160）0.75gを秤量し、シクロヘキサン20gを加え、50℃に昇温して溶解した。これに上述の操作で得られた水溶液7.8gを加えて攪拌することによりメタクリル基を導入したポリこはく酸イミドの加水分解物水溶液の分散溶液を得た。

【0057】これとは別に、攪拌装置、温度計、還流装置、窒素ガス吹き込み装置を装着した500mlの4ツロフラスコに、シクロヘキサン164gを加え、これにHLB=9のショ糖エステル（第一工業製薬株式会社製DKエステルF-90）0.75gを添加して攪拌しながら50℃に昇温して溶解した。その後、フラスコの内容物を30℃に冷却した。一方、500mlの三角フラスコにアクリル酸30gを加え、外部より冷却しつつ水酸化ナトリウム8.3gを溶解した水酸化ナトリウム水溶液86.5gを滴下してアクリル酸の50モル%を中和した。この液にN, N'-メチレンビスアクリルアミド23.4mgを添加し、更に過硫酸アンモニウム0.05gを加えて溶解した。次に、上述のようにして得られた、重合開始剤および架橋剤を含有するアクリル酸塩水溶液を上記の円筒型丸底フラスコの内容物中に加

え、界面活性剤を含むシクロヘキサン溶液に分散させると共に系内を窒素で十分に置換した。その後、加熱昇温し、重合反応を開始した。暫くした後発熱を開始し、発熱がピークに達した5分後に、先に得られたメタクリル基を導入したポリこはく酸イミドの加水分解物水溶液の分散溶液を一括添加した。以後60～65℃で3時間保持した。尚、攪拌は300rpmで行った。反応終了後、デカンテーションでシクロヘキサン相を分離し、続いて湿潤ポリマーから減圧乾燥により水を除去し、重合体粉末を得た。

【0058】500mlフラスコに得られた重合体粒子30gを秤量し、そこへアセトン1.2g、イオン交換水2.1g、グリシジルメタクリレート0.09g、過硫酸アンモニウム0.09gからなる混合溶液と、親水性シリカ（日本アエロジル株式会社製、200CF）0.3gを均一散布した。湿潤ポリマーを108℃で1時間減圧乾燥することにより吸水性樹脂の表面架橋処理を行った。得られた吸水性樹脂の顕微鏡観察を行ったところ、図1に示すように球形の樹脂粒子が接合した状態を呈していた。本発明の吸水性材料の特性評価結果を表2に示す。実施例1で得た吸水性材料は、表2に示すように血液吸引能力（吸引量、吸収速度）に優れ、血液に対して親和性を有することが判る。

【0059】《実施例2》500mlフラスコに実施例1と同様の操作により得られた重合体粒子30gを秤量し、そこへアセトン1.2g、イオン交換水2.1g、グリシジルメタクリレート0.09g、過硫酸アンモニウム0.09gからなる混合溶液と、親水性シリカ（日本アエロジル株式会社製、200CF）0.3gを均一散布した。湿潤ポリマーを180℃で1時間減圧乾燥することにより吸水性樹脂の表面架橋処理を行った。得られた吸水性樹脂の顕微鏡観察を行ったところ、球形の樹脂粒子が接合した状態を呈していた。本発明の吸水性材料の特性評価結果を表2に示す。実施例2で得た吸水性材料は、表2に示すように血液吸引能力（吸引量、吸収速度）に優れ、血液に対して親和性を有することが判る。

【0060】《実施例3》アクリル酸30gを加え、外部より冷却しつつ水酸化リチウム・1水和物8.7gを

溶解した水酸化リチウム水溶液81.5gを滴下してアクリル酸の50モル%を中和した以外は実施例1と同様の操作により、重合体粉末を得た。500mlフラスコに得られた重合体粒子30gを秤量し、実施例2と同様の操作により吸水性樹脂の表面架橋処理を行った。得られた吸水性樹脂の顕微鏡観察を行ったところ球形の樹脂粒子が接合した状態を呈していた。本発明の吸水性材料の特性評価結果を表2に示す。実施例3で得た吸水性材料は、表2に示すように血液吸引能力（吸引量、吸収速度）に優れ、血液に対して親和性を有することが判る。

【0061】《比較例1》アクリル酸30gを加え、外部より冷却しつつ水酸化ナトリウム8.3gを溶解した水酸化ナトリウム水溶液84.7gを滴下してアクリル酸の50モル%を中和し、この液にN,N'-メチレンビスアクリルアミド23.4mgを添加し、更に過硫酸アンモニウム0.05gを加えて溶解した。次に、上述のようにして得られた、重合開始剤および架橋剤を含有するアクリル酸塩水溶液を上述の円筒型丸底フラスコの内容物中に加え、界面活性剤を含むシクロヘキサン溶液に分散させると共に系内を窒素で十分に置換した。その後、加熱昇温し、重合反応を開始し、以後60～65℃で3時間保持した。尚、攪拌は300rpmで行った。反応終了後、デカンテーションでシクロヘキサン相を分離し、続いて湿潤ポリマーから減圧乾燥により水を除去し、重合体粉末を得た。

【0062】500mlフラスコに得られた重合体粒子30gを秤量し、実施例1と同様の操作により表面架橋処理を行った。得られた吸水性樹脂の顕微鏡観察を行ったところ、図2に示すように球形の樹脂粒子は殆ど接合した状態ではなかった。ここで得られた吸水性材料の特性評価結果を表2に示す。

【0063】《比較例2》アクリル酸30gを加え、外部より冷却しつつ水酸化カリウム13.8gを溶解した水酸化ナトリウム水溶液90.3gを滴下してアクリル酸の50モル%を中和した以外は比較例1と同様の操作により、吸水性樹脂の粉末を得た。得られた吸水性材料の特性評価結果を表2に示す。

【0064】

【表1】



表 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
(メタクリル基を有するポリこはく酸イミド調整のための仕込み組成)					
ポリこはく酸イミド (g)	3	3	3		
GMA (g)	0.3	0.3	0.3		
NaOH (g)	1.24	1.24	1.24		
イオン交換水 (g)	3.26	3.26	3.26		
ショ糖脂肪酸エステル (g) (HLB=16)	0.75	0.75	0.75		
シリカゲル (g)	20	20	20		
(逆相懸濁重合仕込み組成)					
シリカゲル (g)	164	164	164	164	164
ショ糖脂肪酸エステル (g) (HLB=9)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
アクリル酸 (g)	30	30	30	30	30
NaOH (g)	8.3	8.3		8.3	
LiOH・H <sub>2</sub> O (g)			8.7		
KOH (g)					13.8
イオン交換水 (g)	78.2	78.2	72.8	78.2	76.5
MBA (g)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
APS (g)	0.0234	0.0234	0.0234	0.0234	0.0234
(表面架橋組成)					
重合体粒子	30	30	30	30	30
GMA (g)	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
APS (g)	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
アセトン (g)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
イオン交換水 (g)	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
シリカ 200CF (g)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
表面架橋温度 (℃)	108	180	180	108	108

【0065】表 1 中の略称の物質名は以下の通りである。

GMA : グリシジルメタクリレート

MBA : N, N-メチレンビスアクリルアミド

APS : 過硫酸アンモニウム

【0066】

【表 2】

表 2	血液吸引量 (g/g)	血液吸収速度 (秒)	血液に対する 親和性の有無
実施例 1	7.3	55	有り
実施例 2	8.1	40	有り
実施例 3	9.7	30	有り
比較例 1	2.3	200 以上	無し
比較例 2	2.5	200 以上	無し

【0067】

【発明の効果】本発明によると、ポリアミノ酸又はその塩を含む吸水性樹脂であって、該吸水性樹脂の粒子同士が接合した状態であることを特徴とする吸水性材料により、特に血液の吸収特性（吸引量、吸収速度、親和性な

ど）を改善することが出来、血液成分により吸収特性が著しく低下することのない吸水性材料、及び血液吸収用物品を提供出来る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、実施例 1 で得た本発明の吸水性材料

17

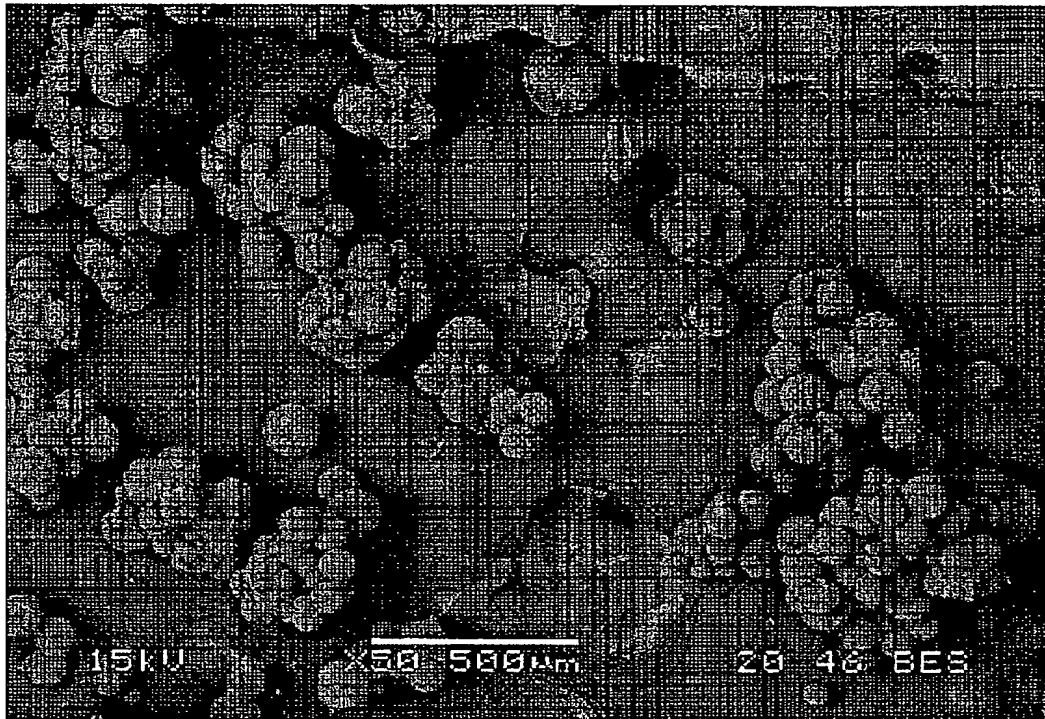
の顕微鏡写真である。図 1 に示すように球形の樹脂粒子が接合した状態であることが判る。

【図 2】 図 2 は、比較例 1 で得た吸水性材料の顕微鏡

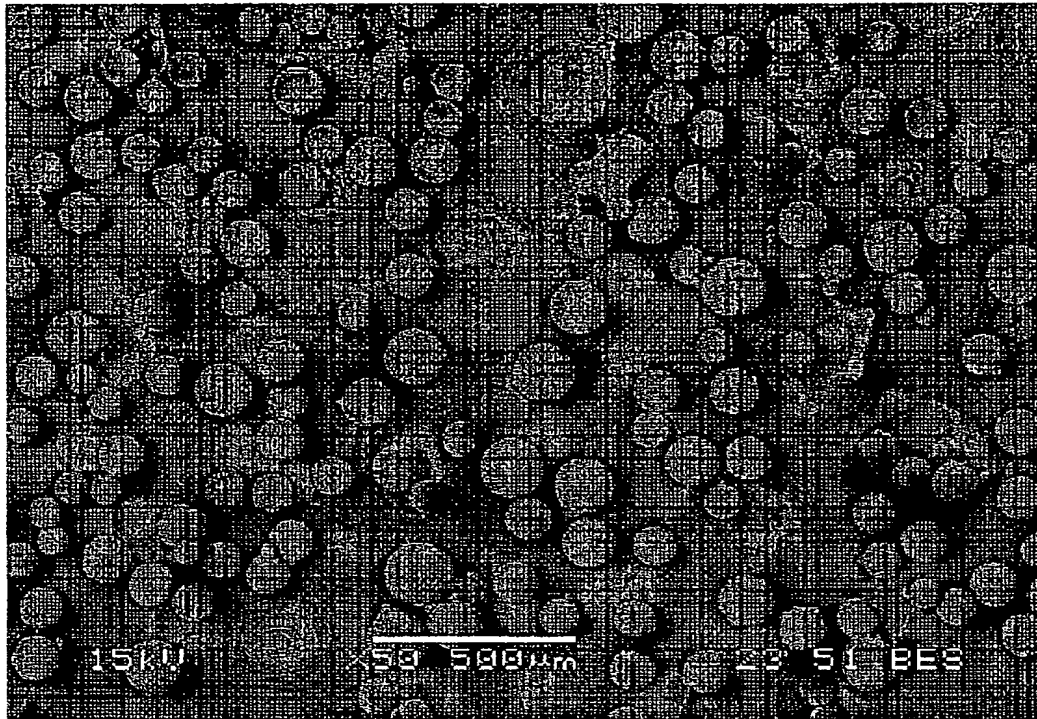
18

写真である。図 2 に示すように球形の樹脂粒子は殆ど接合していないことが判る。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 8 F 2/32		C 0 8 L 55:00	
290/06		A 6 1 F 13/18	3 0 7 A
C 0 8 J 3/24	C E R		3 0 7 B
// C 0 8 L 55:00			

F ターム (参考) 4C003 AA23 AA24  
 4F070 AA32 AA36 AB13 AC53 AE08  
 BA08 BB02 GA01 GB06 GC01  
 4G066 AB03B AB27A AC03A AC13D  
 AC35B AE06B BA36 CA43  
 DA12 DA13 EA05 FA07  
 4J011 LA02 LA06 LA07 LB10  
 4J027 AD04 BA06 BA09 BA13 CC02  
 CD07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**